Ueber Thioderivate

des

Chinolins und Chinaldins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität zu Rostock

vorgelegt von

FREDI MAHLOW

aus Königsberg i. Pr.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1909.

Referent: Professor Dr. A. Michaelis.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0103

Einleitung.

Die günstigen Erfolge, die Bindewald[1] und Stein[2] mit dem Verfahren von A. Michaelis[3] bei der Darstellung schwefel- und selenhaltiger Abkömmlinge von Fünfringen aufzuweisen hatten, führten A. Hoelken[4] dazu, diese Reaktionen auch auf die entsprechenden Derivate des Pyridins anzuwenden.

Bindewald hatte durch Einwirkung von alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung auf Antipyrinchlorid das Thiopyrin[5], Stein aus Antipyrinchlorid und wässeriger Selenkaliumlösung unter Luftabschluss das Selenopyrin[6] erhalten.

A. Hoelken führte das Jodmethylat des α-Jodpyridins durch Kaliumsulfhydrat in das N-Methyl-α-Thiopyridon,[7] durch Selenkalium in das N.-Methyl-α-Selenopyridon über und stellte anolog das N-Methyl-γ-Thiolutidon, N-Aethyl-γ-Thiolutidon und N-Methyl-γ-

---

1) Annalen der Chemie 320, 4.
2) Annalen der Chemie 320, 32.
3) Annalen der Chemie 320, 1.
4) A. Hoelken, Inaugural-Dissertation Rostock 1904.
5) Annalen der Chemie 320, 4.
6) Annalen der Chemie 320, 32 ff.
7) Annalen der Chemie 331, 246.

Selenolutidon [1] durch Einwirkung derselben Reagentien auf das Jodmethylat des Chlorlutidins und das Jodaethylat des Jodlutidins dar. Diese Reaktionen gingen schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt von statten.

Da die Pyridone und Chinolone in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit zeigen, wurde im Vorliegenden der Versuch gemacht, auf dieselbe Weise zu den analogen Abkömmlingen des Chinolins zu gelangen, und zwar wurde in der α-Reihe von α-Chlorchinolin ausgegangen, das durch Methyljodid in das Jodchinolinjodmethylat und durch Jodaethyl in das Jodchinolinjodaethylat [2] übergeführt wurde. Als Ausgangsmaterial für die γ-Verbindung diente das eine Methylgruppe enthaltende γ-Chlorchinaldin, da die Herstellung des γ-Chlorchinolins aus Kaliumnitrit und salzsaurem γ-Amidochinolin [3] sehr zeitraubend ist und nur geringe Ausbeute versprach. Die Ueberführung des γ-Chlorchinaldins in das Jodmethylat des γ-Jodchinaldins bot keine Schwierigkeiten.

Es erwies sich, dass die Michaelis sche Reaktion, sowohl in der α-Reihe, wie in der γ-Reihe, zu den entsprechenden Thio-Derivaten führte, während die Einführung von Selen in den Doppelring des Chinolins trotz mehrfach wiederholter Versuche unter verschiedenen Arbeitsbedingungen nicht gelingen wollte.

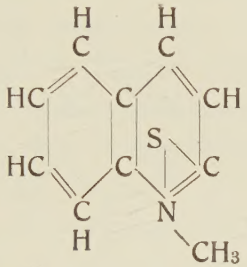
---

1) Annalen der Chemie 331, 256 ff.

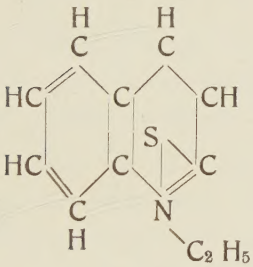
2) Roser, Annalen der Chemie 282, 374.

3) F. Wenzel, Synthese des Kynurin. Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Band 103 II. 414.

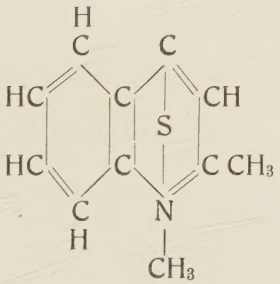
Ich habe auf diesem Wege folgende geschwefelten Abkömmlinge des Chinolins erhalten.



N-Methyl-α-Thiochinolon $C_{10} H_9 N. S.$



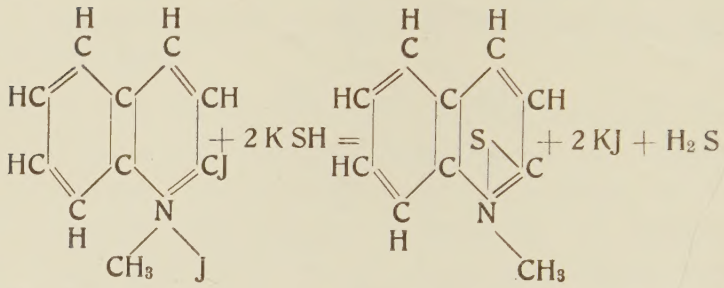
N-Aethyl-α-Thiochinolon $C_{11} H_{11} N. S.$



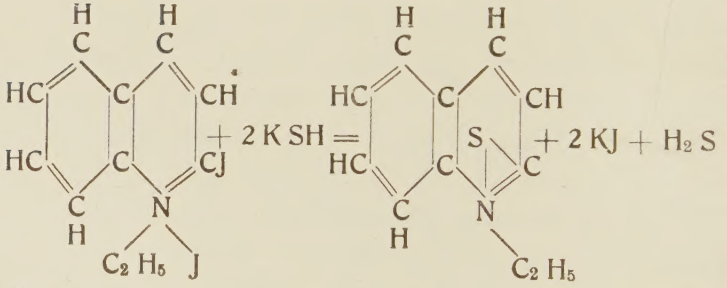
N-Methyl-γ-Thiochinaldon $C_{11} H_{11} N. S.$

Die erzielten Umsetzungen fanden nach den Gleichungen statt:

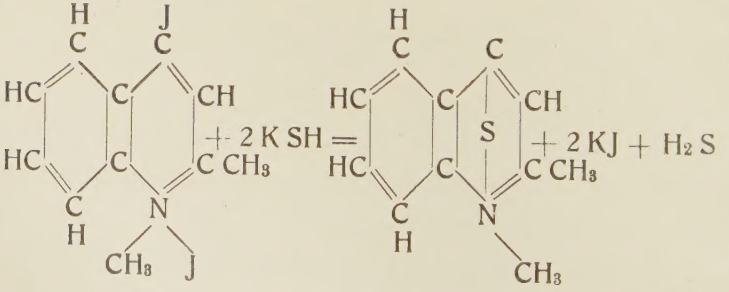
I.



II.



III.



Einige Thioderivate des Chinolins sind schon früher hergestellt und beschrieben. O. Fischer[1] erhielt das

1) O. Fischer, Berichte der deutschen chemischen Gesellsellschaft 32, 1305.

α-Thiochinolon durch Erhitzen von α-Chlorchinolin mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung auf 150°.

Roos[1] ersetzte den Sauerstoff des γ-Oxychinaldins durch Schwefel, indem er das γ-Oxychinaldin mit Phosphorpentasulfid im Oelbade erwärmte.

A. Gutbier[2] stellte das N-Methyl-α-Thiochinolon durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf N-Methylchinolon in der Hitze dar, um seine Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin festzustellen. O. Fischer[3] hatte aus der Tatsache, dass Roser[4] zu analog konstituierten Chinolinderivaten gelangte, wie Fischer und Hepp[5] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Reihe von Indonen, die dabei in Dichloride mit verschieden funktionierenden Chloratomen übergeführt wurden, geschlossen, dass die Pyridone und Chinolone keinen Ketonsauerstroff enthalten. Da es sich herausstellte, dass die Pyridone und Chinolone auch durch Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin nicht erlangten, war die Arbeit von Gutbier dazu geeignet, die von Otto Fischer aufgestellte Theorie der Phenolbetaïnformeln für Pyridone und Chinolone zu befestigen, die nachher von Knorr[6] bestritten wurde.

---

1) Roos, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 21, 629.

2) Gutbier, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 33, 3358.

3) O. Fischer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 31, 609.

4) Roser, Annalen der Chemie 282, 373.

5) Fischer & Hepp, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 30, 1827 und 31, 299.

6) Knorr, Annalen der Chemie 328, 87.

Später hat Merl[1] auf Veranlassung von O. Fischer die Anlagerung von Jodmethyl an Gutbiers N-Methyl-α-Thiochinolon ausgeführt, um den Beweis zu liefern, dass die Thiochinolone leicht Jodalkyl addieren, während die Methylchinolone sich bei niederen Temperaturen gegen Jodalkyl indifferent verhalten. Das Alkyl lagert sich hierbei, wie beim Thioharnstoff, an den Schwefel an.

Gutbier gibt den Schmelzpunkt des N-Methyl-α-Thiochinolons zu 118° an, während der nach meinem Verfahren hergestellte Körper nach sorgfältigster Reinigung des Produktes konstant bei 114° schmolz. Da sämtliche anderen, von Gutbier erwähnten, Eigenschaften jedoch genau mit meinen Beobachtungen übereinstimmen, ist an der Identität der beiden Substanzen kein Zweifel möglich, um so weniger, als auch der Schmelzpunkt des Jodmethylates des N-Methyl-α-Thiochinolons bei 189° genau mit dem der durch Merl erhaltenen Verbindung zusammenfällt.

Alle meine Verbindungen liefern schon in der Kälte durch Behandeln mit Jodmethyl krystallinische Jodalkylate, deren Jodatom leicht durch Chlor ersetzbar ist. Bei mehrstündigem Erhitzen der wässerigen Lösung der Jodmethylate mit Chlorsilber entstehen gut krystallisierende Chlormethylate, deren ebenfalls krystallinische Platindoppelsalze hergestellt und untersucht wurden.

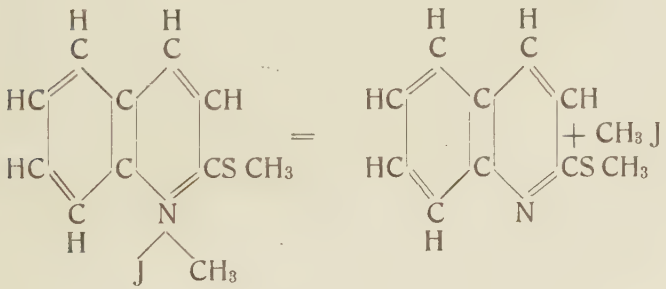
Die Jodmethylate des N-Methyl-α-Thiochinolons und N-Aethyl-α-Thiochinolons wurden der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen, und gingen beide

1) Fischer und Merl. Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft 35, 3677.

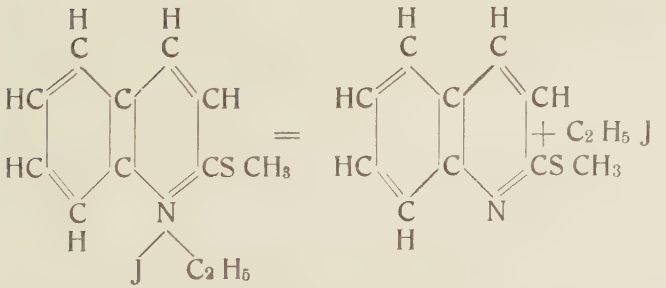
analog den Pyridinderivaten unter Abspaltung von Jodalkyl in das dem N-Methyl-α-Thiochinolon isomere Thiomethylderivat des Chinolins über, dem nach den Untersuchungen von Marckwaldt[1] und Hoelken[2] unzweifelhaft die Mercaptanstruktur zukommt.

Die Umsetzung bei der Destillation verlief nach den Gleichungen:

I.



II.



Während das Jodmethylat des N-Aethyl-α-Thiochinolons bei der Destillation völlig in das α-Methylchinolylsulfid überging, lieferte die entsprechende Methyl-

---

1) Marckwaldt, W. Klemm und H. Trabert, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 33, 1556.

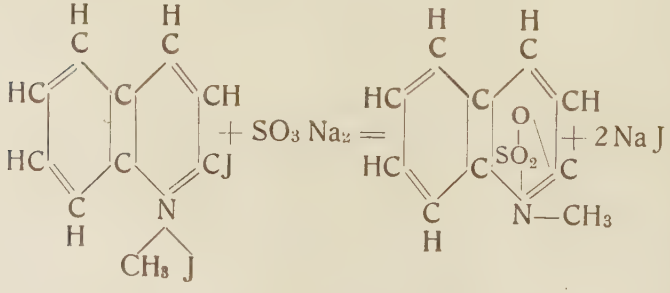
2) A. Hoelken, Inaugural-Dissertation pg. 17.

verbindung N-Methyl-α-Thiochinolon neben α-Methyl-chinolylsulfid.

Die Destillation des N-Methyl-Thiopyridyljodmethylates hatte unverändertes Jodmethylat und α-Methyl-pyridylsulfid ergeben.[1]

Die Herstellung der dem Trioxyd des N-Methyl-γ-Thiolutidons[2] entsprechenden Thiochinolinverbindung gelang auf zwei Wegen, sowohl durch Einleiten von Chlorgas in eine konzentrierte N-Methyl-Thiochinolonlösung in Eisessig, als auch durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Natrium auf eine wässerige Lösung des Jodchinolinjodmethylates.

Der Vorgang bei der letzten Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht.



Es zeigte sich also, dass das Verhalten der Thiochinolone dem der Thiopyridone sehr ähnlich ist. A. Hoelken schloss sowohl aus den chemischen Reaktionen seiner Pyridinverbindungen, wie aus der von

---

1) A. Hoelken, Inaugural-Dissertation pg. 24.
2) A. Hoelken, Inaugural-Dissertation pg. 38.

Kauffmann[1] festgestellten Tatsache, dass die Dämpfe der α-Pyridone unter dem Einfluss von Teslaströmen mit derselben blauen Farbe, wie die Pyridine, leuchten, dass für die Pyridone die Brückenformel in Betracht zu ziehen sei. Aus dem analogen Verhalten kann mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass für die Thiochinolone die Brückenformel ebenso wahrscheinlich ist, wie für die Pyridinderivate.

Wie schon vorher erwähnt, wurde der Versuch gemacht, durch Selenkalium, das in dem von Stein,[2] Duntze,[3] und Hoelken[4] beschriebenen Apparat hergestellt wurde, die Bildung des Selenochinolons zu erzielen. Zwei Versuche führten übereinstimmend zur Bildung einer in schönen rötlich gefärbten derben Nadeln oder Prismen krystallisierenden Verbindung, die jedoch keine Spuren von Selen enthielt. Ihre Konstitution konnte nicht völlig geklärt werden, nach der Analyse ist eine der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_8$ entsprechende Zusammensetzung am wahrscheinlichsten. Die Substanz destilliert unverändert im Vacuum und bildet ein Chlorhydrat und Platindoppelsalz, die untersucht wurden, ohne jedoch weitere Klarheit zu verschaffen.

Um die Wirkung des Kaliumhydroxydes bei dieser Reaktion festzustellen, wurde das Jodchinolinjodmethylat für sich allein mit Kalilauge erhitzt. Hierbei bildet sich

---

1) H. Kauffmann. Zur Konstitution der α-Pyridone. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 36, 1062.
2) Inaugural-Dissertation. Rostock 1902.
3) Inaugural-Dissertation. Rostock 1903.
4) Inaugural-Dissertation pg. 26.

jedoch Methylchinolon, wie es schon von Roser[1] für Natronlauge beobachtet wurde.

Ein Versuch, durch Einwirkung festen käuflichen Selenkaliums, das unter Luftabschluss in Lösung gebracht wurde, zu einem selenhaltigen Chinolinderivat zu gelangen, verlief ebenfalls ohne Resultat.

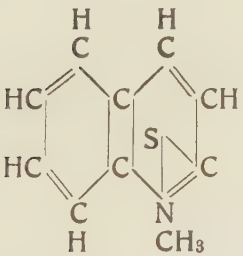
---

1) Annalen der Chemie 282, 377.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-α-Thiochinolon.

$C_{10}H_9N.S.$



Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des N-Methyl-α-Thiochinolons diente α-Chlorchinolin, das nach folgendem Verfahren gewonnen wurde.

Das durch Einwirkung von Chinolin auf überschüssiges Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr erhaltene Chinolinjodmethylat wurde durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung unter starker Eiskühlung zu N-Methyl-α-Chinolon oxydiert [1]. Das in langen strahlenförmigen Büscheln erstarrende Chinolon wird mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler erhitzt, das gebildete Chlorchinolin durch

---

1) Decker, Journal für praktische Chemie. 47, 28.

Wasserdampf abdestilliert[1] und aus Aether umkrystallisiert.

Das α-Chlorchinolin liefert mit zwei Molekülen Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr das Jodmethylat des α-Jodchinolins.[2]

Wegen der grossen Reaktionsfähigkeit des Chlorchinolins mit Jodmethyl empfiehlt es sich nach meinen Erfahrungen, die Beschickung und Schliessung des Rohres nur in einer Kältemischung vorzunehmen, da sich sonst die Verbindungen bei Berührung leicht stürmisch unter Jodabscheidung und starkem Spritzen zersetzen.

Die siedende Lösung des α-Jodchinolinjodmethylates liess ich auf zwei Moleküle Kaliumsulfhydrat wirken, deren Lösung zuvor mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde.

Das Thiochinolon fällt sofort aus der heissen Lösung unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in schönen gelben Krystallen aus, die abgesaugt und aus Alkohol und Aether umkrystallisiert werden. Gut ausgebildete längliche, gelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen, wurden aus stark verdünntem Alkohol erhalten.

Die Analyse der bei 95° getrockneten Nadeln ergab die Werte:

0,1425 g Substanz lieferten 0,3564 g Kohlensäure und 0,0693 g Wasser. 0,1336 g Substanz lieferten 9,5 ccm Stickstoff über 33 1/3 % Kalilauge bei 14° und

---

1) Fischer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 31, 609.

2) Annalen der Chemie. 282, 374.

750 mm Barometerstand. 0,1215 g Substanz ergaben 0,1669 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_9NS$:	Gefunden:
C = 68,51 %	68,24 %
H = 5,17 „	5,4 „
N = 8,0 „	8,25 „
S = 18,3 „	18,55 „

Die gelben Nadeln sind, übereinstimmend mit den Angaben von Gutbier,[1] in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform mit gelber, in konzentrierter Form mit braungelber Farbe, löslich, ebenso auch in Säuren und Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser.

Ein salzsaures Salz bildet die Verbindung nicht, da sie sich in verdünnter und konzentrierter Salzsäure unverändert löst. Auch der Versuch, das Chlorhydrat durch Einleiten von getrocknetem gasförmigem Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische Lösung des Thiochinolons zu erhalten, misslang, da sich auch hier nach dem Verdunsten des Aethers wieder unverändertes Ausgangsmaterial ausschied.

Erwähnen möchte ich noch, dass das Arbeiten mit Thiochinolon die Schleimhaut des Gaumens reizt.

Jodhydrat des N-Methyl-α-Thiochinolons.

$C_{10}H_9NS, JH$

Werden die gelben Nadeln des N-Methyl-α-Thiochinolons mit wässeriger Jodwasserstoffsäure erhitzt,

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 33, 3358.

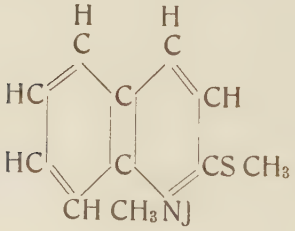
so scheidet sich beim Erkalten das Jodhydrat in kleinen braungefärbten Krystallen ab, die sich als unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether erwiesen. Sie wurden aus Alkohol unter Zusatz von schwefliger Säure umkrystallisiert, wobei sie sich nicht heller färbten.

Die Halogenbestimmung der bei 104—105° unter starkem Sintern schmelzenden Verbindung ergab: 0,2127 g Substanz gaben 0,1640 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{10} H_9 N S, J H$:	Gefunden:
41,92 % Jod.	41,66 % Jod.

Jodmethylat des N-Methyl-α-Thiochinolon

$C_{11} H_{12} N S J$.



Bei gelindem Erwärmen von trockenem N-Methyl-α-Thiochinolon mit Jodmethyl tritt anfangs Lösung ein, bald erstarrt jedoch die Flüssigkeit krystallinisch zu dem Jodmethylat des Methyl-Thiochinolons.

Die kleinen gelben Krystalle wurden mit absolutem Alkohol aufgenommen und aus der Lösung mit Aether

gefällt. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; besser ausgebildete derbe Krystalle erhielt ich beim langsamen Verdunsten einer konzentrierten wässerigen Lösung.

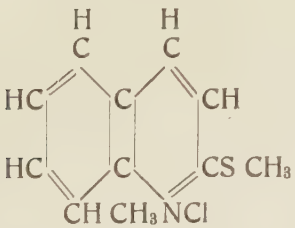
Der Schmelzpunkt liegt in Uebereinstimmung mit den Angaben von Merl[1] bei 189°.

Die Jodbestimmung lieferte das Resultat:
0,3265 g Substanz gaben 0,2405 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{11}H_{12}NSJ$:	Gefunden:
40,06 % J.	39,82 % J.

Chlormethylat des N-Methyl-α-Thiochinolon.

$C_{11}H_{12}NSCl$.



Der Ersatz des Jodatomes durch Chlor wurde durch drei- bis vierstündiges Kochen der wässerigen Lösung des Jodmethylates mit frisch gefälltem Chlorsilber erzielt. Wegen des starken Stossens der Flüssigkeit wird die Operation am besten im offenen Becherglase unter fortgesetztem Rühren vorgenommen.

---

1) Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft. 35, 3677

Nach dem Abfiltrieren des Jod- und Chlorsilbers scheiden sich beim Erkalten der eingeengten Flüssigkeit schöne lichtgelbe Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Die Nadeln zeigen den Schmelpunkt 156 ° und sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether.

Die Halogenbestimmung ergab:

0,1674 g Substanz lieferten 0,0803 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{11} H_{12} NSCl$:	Gefunden:
15,74 % Cl.	15,77 % Cl.

Chloroplatinat des N-Methyl-α-Thiochinolonchlormethylates.

$(C_{11} H_{12} NSCl)_2 Pt Cl_4$.

Das Platindoppelsalz wird durch Mischen der siedenden Lösungen von zwei Molekülen des Chlormethylates und einem Molekül Platinchlorid erhalten. Bei langsamem Erkalten, noch vollständiger in einer Kältemischung, scheidet sich das Chloroplatinat in orangefarbenen Blättchen aus, die zur Reinigung zweimal aus reichlichem siedenden Wasser umkrystallisiert werden. In Alkohol und Aether ist die Verbindung unlöslich.

Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen im Kapillarrohr unter tiefer Dunkelfärbung vollständig bei 280 °.

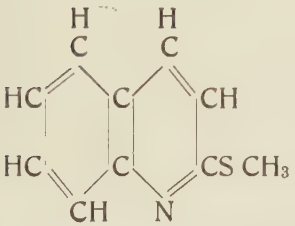
Die Ausführung von zwei Platinbestimmungen ergab die Werte:

I: 0,0685 g Substanz lieferten 0,0170 g Platin
II: 0,1639 g „ „ 0,0410 g „

Berechnet für $(C_{11}H_{12}NSCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
24,72 % Pt.	I 24,81 % Pt.
	II 25,00 % Pt.

α-Methyl-Chinolylsulfid.

$C_{10}H_9NS$.



Wird das Jodmethylat des N-Methyl-α-Thiochinolons der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, so wird Methyljodid dampfförmig abgesogen, und es resultieren in der Vorlage zwei Destillate, ein fester, gelber, krystallinischer Körper, und ein gelbliches Öl, das erst in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt, dann aber fest bleibt.

Beide Produkte waren unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und völlig jodfrei.

Der feste Körper zeigte den Schmelzpunkt 114 ° und erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit N-Methyl-α-Thiochinolon. Durch Behandlung mit Methyljodid entstand wieder das N-Methyl-α-Thiochinolyl-jodmethylat.

Die gelben, derben Krystalle, zu denen das ölig übergehende Produkt erstarrt, zeigten den Schmelzpunkt 43 °. Sie enthielten Stickstoff und Schwefel neben Kohlenwasserstoff.

Die Analyse lieferte die Werte:

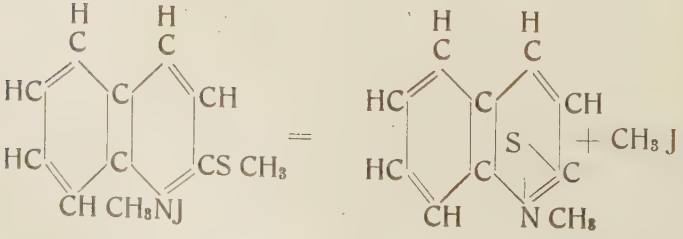
0,1485 g Substanz ergaben 0,3721 g Kohlensäure und 0,0711 g Wasser. 0,2175 g Substanz ergaben 14,8 ccm Stickstoff über 33 1/3 % Kalilauge bei 16 ° und 752 mm Barometerstand. 0,1534 g Substanz ergaben 0,2022 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{10}H_9NS$:	Gefunden:
C = 68,51 %	68,38 %
H = 5,17 „	5,3 „
N = 8,0 „	7,76 „
S = 18,3 „	18,1 „

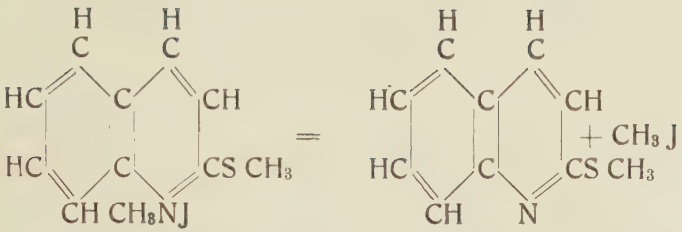
Man erhält also bei der Destillation des N-Methyl-α-Thiochinolyljodmethylates das N-Methyl-α-Thiochinolon und das diesem isomere α-Methylchinolylsulfid.

Die beiden nebeneinander stattfindenden Reaktionen werden durch die Gleichung veranschaulicht:

I.



II.



Das Methylchinolylsulfid bildet derbe, gelbliche Krystalle, die löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin sind. Verdünnte Säuren und Alkalien, auch konzentrierte Salzsäure, lösen es unverändert auf. Einleiten gasförmigen Chlorwasserstoffs in eine Sulfidlösung führte nicht zur Bildung eines salzsauren Salzes.

Jodhydrat des α-Methylchinolylsulfids.

$C_{10} H_9 NS, HJ$

Die Verbindung wird durch Erhitzen des Sulfides mit wässeriger Jodwasserstoffsäure leicht erhalten. Es resultieren kleine braungefärbte Nädelchen, die in Alkohol und Aether löslich sind. Sie wurden durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von schwefliger Säure gereinigt.

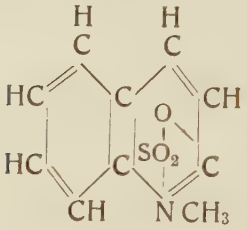
Von der bei 96° unter Sintern schmelzenden Substanz wurde eine Halogenbestimmung ausgeführt.

0,1121 g Substanz ergaben 0,0861 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{10} H_9 NS, HJ$:	Gefunden:
41,92 % Jod.	41,50 % Jod.

Trioxyd des N-Methyl-α-Thiochinolons.

$C_{10}H_9NSO_3$.



Leitet man Chlor ein bis zwei Stunden in eine konzentrierte Lösung von Methyl-Thiochinolon in Eisessig, so färbt sich die braungelbe Lösung hell. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und die resultierenden, derben, gelblich getönten Krystalle aus Chloroform unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert.

Auf Tonplatten getrocknet, bildet die Verbindung rein weisse, kleine Kryställchen, die bei 65 ° erweichen und bei 69 ° schmelzen.

Die Krystallmasse ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Ligroin. Durch Alkali wird sie nicht mehr verändert.

Die Analyse lieferte die Resultate: 0,1230 g Substanz ergaben 0,2413 g Kohlensäure und 0,0393 g Wasser. 0,2011 g Substanz ergaben 0,2137 g Baryumsulfat.

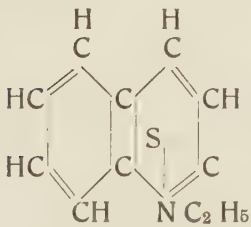
Berechnet für $C_{10}H_9NSO_3$:	Gefunden:
C = 53,81 %	53,53 %
H = 4,04 „	3,82 „
S = 14,35 „	14,53 „

Zu dem gleichen Resultat konnte ich gelangen, als ich zu einer Lösung des α-Jodchinolinjodmethylates neutrales schwefligsaures Natrium in wässeriger Lösung im Ueberschuss fügte.

Auch nach dieser Methode wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, aus Chloroform umkrystallisiert und auf Tonplatten getrocknet. Die weissen Kryställchen zeigten dieselben Eigenschaften, wie oben angegeben.

N-Aethyl-α-Thiochinolon.

$C_{11}\,H_{11}\,SN.$



Zur Herstellung dieser Verbindung liess ich zwei Moleküle Aethyljodid achtundvierzig Stunden im Wasserbade auf α-Chlorchinolin einwirken, wobei der grösste Theil des Rohrinhalts krystallinisch zu dem Jodaethylat des α-Jodchinolins erstarrt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chloraethyl unter grossem Druck.

Die braungefärbten[1] Nädelchen vom Schmelzpunkt 220° wurden abgepresst, in kochendem Wasser gelöst

1) Roser, Annalen der Chemie 282, 378.

und mit zwei Molekülen wässerigen Kaliumsulfhydrates versetzt.

Aus der siedenden Lösung fällt in heftiger Reaktion ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, der nach völligem Erkalten abgesogen und aus Aether umkrystallisiert wurde.

Das N-Aethyl-α-Thiochinolon krystallisiert in langen gelben Nadeln, die in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Schön ausgebildete hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 51 ° erhielt ich beim langsamen Verdunsten einer Lösung in konzentrierter Essigsäure.

Ebenso, wie bei der Methylverbindung, bemerkte ich beim Arbeiten mit Aethyl-Thiochinolon eine intensive Reizung der Schleimhaut des Gaumens.

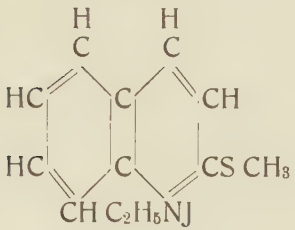
Die Analyse lieferte die Zahlen:

0,1426 g Substanz ergaben 0,3670 g Kohlensäure und 0,0778 g Wasser. 0,1229 g Substanz ergaben 0,1480 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{11} H_{11} S N$:	Gefunden:
C = 69,84 %	70,18 %
H = 5,82 „	6,06 „
S = 16,93 „	16,54 „

N-Aethyl-α-Thiochinolyljodmethylat.

$C_{12}H_{14}SNJ$.



Die Anlagerung von Methyljodid an das Aethyl-Thiochinolon geht unter gelindem Erwärmen leicht von statten. Anfänglich tritt Lösung ein, dann erstarrt das Reaktionsgemisch zu rotbraunen Krystallen, die durch zweimaliges Lösen in Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden.

Die Verbindung wird so in hellbraun bis rötlich gefärbten, glänzenden Krystallen erhalten, die bei 130° schmelzen. Ausser in Eisessig, sind sie auch in Alkohol und Chloroform löslich, dagegen unlöslich in Ligroin.

Bei der Destillation im luftverdünnten Raum geht das Jodmethylat unter Abspaltung von Jodaethyl in das Methylchinolylsulfid über.

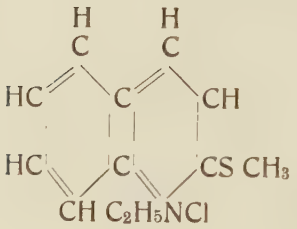
Die Jodbestimmung ergab die Zahlen:

0,1336 g Substanz lieferten 0,0939 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{14}SNJ$:	Gefunden:
38,37 % Jod.	37,98 % Jod.

N-Aethyl-α-Thiochinolylchlormethylat.

$C_{12}H_{14}SNCl$:



Zur Erzielung der Umsetzung wurde die Lösung des Jodmethylates des Aethyl-Thiochinolons am Rückflusskühler vier Stunden mit frischem Chlorsilber erhitzt.

Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung bildet citronengelbe Nadeln, die bei 111—112 ° schmelzen.

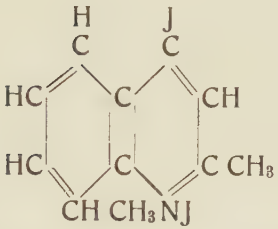
Die Chlorbestimmung ergab folgende Werte:

0,2013 g Substanz lieferten 0,1213 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12}H_{14}SNCl$:	Gefunden:
14,82 % Chlor.	15,12 % Chlor.

γ-Jodchinaldinjodmethylat.

$C_{11}H_{11}NJ_2$.



Das als Ausgungsmaterial für die Verbindungen der γ-Reihe dienende γ-Chlorchinaldin wurde nach folgender Herstellungsmethode gewonnen.

Ein Gemisch gleicher Moleküle sorgfältig getrockneten Anilins und Acetessigesters werden in einer Retorte mit grosser Flamme schnell erhitzt, das gebildete γ-Oxychinaldin mit siedendem Wasser ausgezogen und zur Reinigung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt bei 230 ° stimmte mit den Angaben von Conrad und Limpach[1] überein.

Durch Erhitzen des γ-Oxychinaldins mit Phosphorpertachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130 ° am Rückflusskühler entsteht das γ-Chlorchinaldin, das aus dem Reaktionsgemisch mit Soda abgeschieden und im Dampfstrom abdestilliert wurde. Aus Aether umkrystallisiert wird die Verbindung so in rein weisser Krystallmasse erhalten.

Wird ein Molekühl γ Chlorchinaldin mit zwei Molekülen Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr zwölf

---

1) Conrad und Limpach, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 20, 948.

Stunden im Wasserbade erhitzt, so erstarrt der anfangs gelöste Rohrinhalt kristallinisch zu dem Jodmethylat des γ-Jodchinaldins. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Chlormethyl unter erheblichem Druck.

Die gebildete, braune Krystallmasse wurde auf Tonplatten abgepresst und nach dem Waschen mit Aether zunächst aus siedendem Wasser, dann aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert, wobei sie keine hellere Färbung annimmt. Auch beim Kochen der wässerigen Lösung unter Zusatz von schwefliger Säure behält das Produkt die bräunliche Färbung bei.

Das γ-Jodchinaldinjodmethylat krystallisiert, ähnlich dem Jodaethylat des α-Jodchinolins,[1] in braungefärbten kleinen Krystallen, die löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. Sie enthalten zwei Moleküle Krystallwasser.

0,3328 g Substanz ergaben bei 105° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0283 g.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{11} H_{11} N J_2 + 2 H_2 O$:	
8,76 % Wasser.	8,50 % Wasser.

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Produktes liegt bei 209 – 210° unter Zersetzung. Die Analyse ergab die Zahlen:

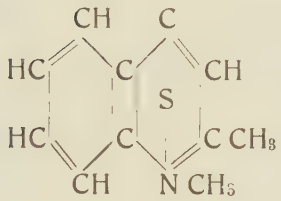
0,1347 g Substanz lieferten 0,1532 g Jodsilber.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{11} H_{11} N J_2$:	
61,80 % Jod.	61,45 % Jod.

1) Annalen der Chemie. 282, 378.

N-Methyl-γ-Thiochinaldon.

$C_{11}\ H_{11}\ NS.$



Zur Gewinnung dieser Verbindung liess ich die heisse wässerige Lösung des γ-Jodchinaldinjodmethylates auf eine zwanzigprozentige Lösung von zwei Molekülen Kaliumsulfhydrat wirken. Nach dem Erkalten scheiden sich in guter Ausbeute gelbe Krystalle ab, die nach dem Abfiltrieren aus heissem Wasser umkrystallisiert und dann beim Verdunsten einer ätherischen Lösung rein erhalten wurden.

Das Methyl-γ-Thiochinaldon bildet gelblich gefärbte kleine Nädelchen, die bei 112° schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind.

Durch verdünnte Alkalien und Säuren, auch Salzsäure, werden sie nicht verändert. Beim Erhitzen der Nädelchen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure erhält man nach dem Umkrystallisieren das Ausgangsmaterial zurück.

Die Analyse ergab die Werte:

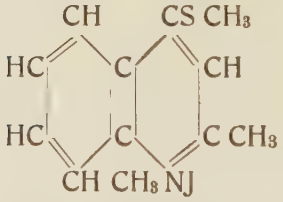
0,1427 g Substanz lieferten 0,3643 g Kohlensäure und 0,0715 g Wasser 0,2027 g Substanz lieferten 0,2450 g Baryumsulfat.

0,1520 g Substanz lieferten 10,2 ccm Stickstoff über 33 1/3 % Kalilauge bei 15 ° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NS$:	Gefunden:
C = 69,84 %	69,62 %
H = 5,82 „	5,57 „
S = 16,93 „	16,60 „
N = 7,41 „	7,80 „

Jodmethylat des N-Methyl-γ-Thiochinaldons.

$C_{12}H_{14}NSJ$.



Die Nädelchen des Methyl-Thiochinaldons lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Methyljodid auf, bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht in heftiger Reaktion ein Krystallbrei. Das noch anhaftende Jodmethyl wird durch Aether entfernt, und die Verbindung zunächst aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, wobei sie sich heller färbt, und dann zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die gelblich weissen Krystalle lösen sich in heissem Wasser und Alkohol auf, in Aether sind sie unlöslich.

Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich die Substanz bei 243 ° dunkel und zersetzt sich bei 279 ° vollständig.

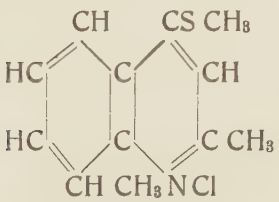
Die Ausführung der Halogenbestimmung ergab das Resultat:

0,1944 g Substanz lieferten 0,1387 g Jodsilber.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{12}H_{14}NSJ$:	
38,37 % Jod.	38,55 % Jod.

Chlormethylat des N-Methyl-γ-Thiochinaldons.

$C_{12}H_{14}NSCl$.



Die wässerige Lösung des Jodmethylates wurde in einem Rundkolben drei Stunden mit frisch gefälltem feuchtem Chlorsilber gekocht, und das unverbrauchte Chlorsilber und gebildete Jodsilber abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Chlormethylat in feinen Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus vielem heissen Wasser gereinigt werden.

Die Verbindung wird so in glänzenden, lichtgelben kleinen Nadeln erhalten, die bei 164 ° schmelzen. Sie

sind in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht löslich in Aether.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,2132 g Substanz lieferten 0,1259 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12} H_{14} N S Cl$:	Gefunden:
14,82 % Chlor.	14,60 % Chlor.

Chlorplatinat des N-Methyl-γ-Thiochinaldylchlormethylates.

$(C_{12} H_{14} N S Cl)_2 Pt Cl_4$.

Werden die siedenden Lösungen der beiden Komponenten vermischt, so scheiden sich in der Kälte feine, orangefarbene Kryställchen ab, die nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. In Alkohol und Aether erwiesen sie sich als unlöslich.

Von der Verbindung, die sich bei 238–39 ° unter tieferDunkelfärbung zersetzt, wurde einePlatinbestimmung ausgeführt.

0,2511 g Substanz ergaben 0,0596 g Platin.

Berechnet für $(C_{12} H_{12} N S Cl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden:
23,90 % Pt.	23,74 % Pt.

Wie in der Einleitung erwähnt, wurde der Versuch gemacht, durch Einwirkung von Selenkalium auf das Jodmethylat des α-Jodchinolins die Bildung eines Selenochinolons zu erzielen. Zur Darstellung des Selenkaliums wandte ich den von Hoelken bei der Gewinnung des Selenopyridons beschriebenen Apparat [1] an.

Zu der Selenkaliumlösung in dem Rundkolben liess ich durch den Tropftrichter die heisse Lösung des Jodmethylates treten. Da das Jodchinolinjodmethylat nur in heissem Wasser löslich ist und beim Erkalten sofort auskrystallisiert, wurde aus einem Blechkessel kontinuierlich Wasserdampf auf den Tropftrichter geblasen, um ein Verstopfen des Ausflussrohres zu verhüten. Der Inhalt des Rundkolbens erwärmt sich durch die Reaktion bis zum Sieden.

Nach beendeter Operation wurde aus der erkalteten wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether und Kochsalz ein rötlich gefärbter Körper isoliert, der nach dem Verdunsten des Aethers als braunrotes Oel zurückbleibt, das in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Die braunroten Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Glänzende, derbe, hellrote Nadeln oder Prismen, die bei 65° schmelzen, werden beim langsamen Verdunsten einer konzentrierten Lösung in Ligroin erhalten. Bei der Destillation unter gewöhnlichem und vermindertem Druck wird die Substanz nicht verändert.

Die Analyse ergab völlige Abwesenheit von Selen. Die übrigen Werte lauteten:

---

1) Hoelken, Inaugural-Dissertation pg. 26.

0,1139 g Substanz ergaben 0,2543 g Kohlensäure und 0,0612 g Wasser. 0,1645 g Substanz lieferten 17,15 ccm Stickstoff über 33 1/3 % Kalilauge bei 15 ° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für Selenochinolon $C_{10} H_9 N Se$:	Gefunden:
C = 54,05 %	60,72 %
H = 4,05 „	5,98 „
N = 6,30 „	12,12 „
Se = 35,58 „	0.

Ein zweiter Kontrollversuch führte zu dem gleichen Resultat.

Der Versuch, zu demselben Körper durch Erhitzen des Jodmethylates mit reiner Kalilauge zu gelangen, hatte keinen Erfolg, da hierbei N-Methyl-αChinolon gebildet wurde. Auch ein dritter Versuch, durch festes, käufliches Selenkalium, das in dem Rundkolben in einer Wasserstoffathmosphäre in Lösung gebracht wurde, zu einem selenhaltigen Derivat zu gelangen, misslang, da sich hierbei Selen abschied.

Aus der Analyse wäre eine Zusammensetzung der Verbindung, die der Formel $C_{12} H_{12} N_2 O_3$ entspricht, am wahrscheinlichsten.

Berechnet für $C_{12} H_{12} N_2 O_3$:	Gefunden:
C = 62,0 %	60,72 %
H = 5,2 „	5,98 „
N = 12,09 „	12,12 „

Die Substanz bildet ein salzsaures Salz, das durch Erhitzen der roten Nadeln mit Salzsäure gewonnen wird. Es krystallisiert in weissen Nadeln, die bei 107 ° schmelzen und in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, löslich sind. Beim Vermischen der heissen Lösungen der Komponenten entsteht ein Platindoppelsalz, das in gelbbraunen Krystallen krystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 170 ° unter Zersetzung liegt.

Die Platinbestimmung ergab keine der Formel entsprechenden Werte, da ein Platingehalt von 20,36 % gegen 24,31 % der Berechnung gefunden wurde.

Lebenslauf.

Ich, Adolf, Julius, Fredi Mahlow, wurde am 19. Juli 1879 zu Poelitz, Kreis Randow, geboren und besuchte an dem Wohnorte meiner Eltern, des Kaufmanns Emil Mahlow und seiner Ehefrau Bertha, geborene Karsten, das Königliche Wilhelmsgymnasium in Königsberg i. Pr., das ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um an der Universität Freiburg i. B. Medizin zu studieren.

Im Jahre 1900 bezog ich die Universität Königsberg i. Pr. und beschäftigte mich mit naturwissenschaftlichen, im speziellen chemischen, Studien und legte im Jahre 1902 die chemische Verbandsprüfung ab.

Nach kurzer praktischer Tätigkeit in der chemischen Industrie setzte ich an der Landesuniversität Rostock meine naturwissenschaftlichen Studien fort und führte hier die vorliegende Untersuchung: „Ueber Thioderivate des Chinolins und Chinaldins“ aus.

Am 25. Februar 1909 bestand ich das mündliche philosophische Doctorexamen.

Rostock i. M., im März 1909.

Fredi Mahlow.

Vorliegende Doctorarbeit wurde im Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt. Ich spreche Herrn Professor Dr. Michaelis nochmals meinen verbindlichsten Dank für die gewährte Unterstützung aus.